

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**



**PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL**

Sinterabilidad de aceros de baja aleación modificados con adiciones de aleación maestra de Mn-Si

Autor:	Andrea Galán Salazar
Directoras:	Dra. Mónica Campos Gómez
	Dra. Raquel de Oro Calderón

Julio de 2013



ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. Introducción	2
2. Motivación y Objetivos	2
3. Materiales y Proceso Experimental.....	3
4. Resultados y Discusión.....	4
4.1 Estudio de Sinterabilidad.....	4
i. Estudio de degasificación	4
ii. Análisis Químico	5
iii. Formación de la Fase Líquida	6
iv. Densidad y Porosidad	7
4.2 Efecto de los Elementos de Aleación	8
i. Evolución Microestructural	8
ii. Análisis de la Superficie de Fractura	11
5. Conclusiones.....	12
6. Sugerencias para investigaciones futuras.....	13
Referencias.....	13

Resumen

1. INTRODUCCIÓN

La pulvimetalurgia es una técnica que permite obtener grandes lotes de piezas con gran precisión geométrica y a bajo coste. Debido a la porosidad residual, es necesario incorporar elementos de aleación, para poder alcanzar las propiedades mecánicas requeridas. Tradicionalmente, se empleaban Ni, Mo, Cu y P por su baja afinidad por el oxígeno, de tal forma que los óxidos formados se podían reducir en cualquier atmósfera [1, 2]. Sin embargo, el elevado precio de estos elementos de aleación, junto con la dificultad de reciclar el Cu [3] y problemas de cáncer al añadir Ni en forma de pequeñas partículas [4], conllevan a la necesidad de sustituirlos por otros, como Mn, Si y Cr [1, 2].

Existen diversas técnicas para incorporar los elementos de aleación, como son mezcla de polvos, polvos predifundidos, polvos prealeados y aleación maestra. En este caso, debido a la alta afinidad por el oxígeno del Mn, Si y Cr, la adición en forma de aleación maestra facilita su incorporación. Esta técnica consiste en usar un polvo con una alta concentración de aleantes, que se mezcla con el polvo base, para obtener un material con composición, microestructura y propiedades mecánicas deseadas, y que, además, promueve la formación de una fase líquida durante la sinterización. Para evitar la oxidación de la aleación maestra, es necesario que contenga carbono prealeado en su composición [3].

Es importante conocer la composición de los polvos de una aleación maestra, ya que la presencia de óxidos supone un obstáculo a los procesos de difusión y, por tanto, retarda el inicio de la sinterización y la formación de cuellos entre partículas. La superficie de estos polvos está formada en su mayoría por una fina capa de óxido de hierro y algunos óxidos estables. Dichos óxidos estables se deben a la oxidación de elementos de aleación con elevada afinidad por el oxígeno: Cr, Mn y Si [5-7].

Para reducir los óxidos mencionados anteriormente, es importante la selección de la atmósfera de sinterización y su interacción con el compacto de polvos. En la Tabla 1.1, se muestran las distintas atmósferas, junto con los efectos que se producen, referidos a aceros que contienen Mn y Si.

Atmósfera	Agente Reductor	Gases formados	Etapas de Reducción	
Inerte: Ar, He, N ₂ , vacío	C añadido en forma de grafito	CO/CO ₂	~700°C, óxidos de hierro	~1000°C, óxidos estables
Reductora: H ₂ , N ₂ -H ₂	H ₂ a baja Tª, C a alta Tª	H ₂ O a baja Tª, CO a alta Tª	~400°C, óxidos de hierro	~1000°C, óxidos estables

Tabla 1.1. Atmósferas de sinterización [1, 5, 8, 9].

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Debido al alto precio de los elementos de aleación convencionales empleados en pulvimetalurgia, como Ni y Mo, existe la necesidad de desarrollar nuevos aceros, que cumplan los requisitos exigidos en cuanto a propiedades mecánicas. Dichos aceros contienen una aleación maestra, cuya composición es ajustada dependiendo de las propiedades que se quieren obtener.

Por lo tanto, el objetivo de este proyecto consiste en estudiar la adición de aleaciones maestras, que contienen Mn y Si, la cual forma una fase líquida para activar la sinterización y, así, poder obtener la microestructura deseada.

Para conseguir dicho fin, se evaluarán a lo largo de este trabajo los siguientes aspectos, que también se ilustran en la Fig.2.1.

- Condiciones óptimas de sinterización.
- Efecto de los elementos de aleación en la templabilidad del acero.



Fig.2.1. Aspectos considerados para conseguir el objetivo de este proyecto.

3. MATERIALES Y PROCESO EXPERIMENTAL

En la Fig.3.1, se muestra un esquema del proceso de obtención de los aceros y las técnicas de caracterización que se emplearán en este proyecto.

Para realizar este proyecto, se han usado tres aceros distintos, cuya composición se muestra en la Tabla 3.1. Es importante remarcar que estas probetas no contienen lubricante para evitar la posible oxidación durante la etapa de delubrificación.



Fig.3.1. Proceso de obtención de aceros sinterizados y técnicas de caracterización¹.

Materiales	Características	Nomenclatura		
		Cantidad (%wt)		
Polvo de hierro atomizado en agua	Polvo ASC100.29 Höganäs AB, Suecia O<0.08%, C<0.01%	Bal.	Bal.	Bal.
Carbono	Grafito Kropmülf UF ₄	0.6	0.6	0.6
Aleación Maestra ~45µm	Fe-40Mn-17Si (%wt)	4		
	Fe-40Mn-15Si-1C (%wt)		4	
	Fe-40Mn-15Si-1C-5Cr-10Ni (%wt)			4
		MA1	MA2	MA3

Tabla 3.1. Materiales

Los polvos que forman la aleación maestra se atomizaron en un atomizador de escala de laboratorio de la compañía Atomising Systems LTD (Sheffield, Reino Unido). Las condiciones de atomización se recogen en la Tabla 3.2.

En cuanto a las técnicas de caracterización empleadas, éstas se recogen en la Tabla 3.3, junto con una breve descripción de la finalidad de su uso en este proyecto.

Atmósfera de Atomización	N ₂ (99.9%)
Presión del Gas de Atomización	15 bares
Diámetro de la boquilla	5mm
Carga de metal fundido a atomizar	0.7-1 litros

Tabla 3.2. Condiciones de atomización de la aleación maestra.

Técnica de Caracterización		Uso
Análisis Térmico	Dilatometría	Efecto de la atmósfera de sinterización en la variación dimensional de la probeta.
	Espectroscopía de masas	Identificación de gases formados durante la sinterización.
Análisis Químico	Contenido O y C	Efectividad de los procesos de oxidación/reducción.
Propiedades Físicas	Densidad y Porosidad	Grado de densificación alcanzado tras la sinterización
Microscopía	LOM	Microestructura
	SEM	Superficie de Fractura

Tabla 3.3. Técnicas de caracterización empleadas y finalidad de su uso.

¹ "MA" hace referencia a la aleación maestra.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se dividen en dos grupos: Por un lado, los estudios de sinterabilidad y, por otro lado, el análisis del efecto de los elementos de aleación sobre la templabilidad del acero.

4.1 Estudio de Sinterabilidad

i. Estudio de degasificación

Este estudio se realiza con el objeto de obtener los gases que se forman durante la sinterización, para poder entender los procesos de reducción de óxidos. En la Fig.4.1, se muestran las curvas de degasificación para los tres aceros, sinterizados en Ar y H₂.

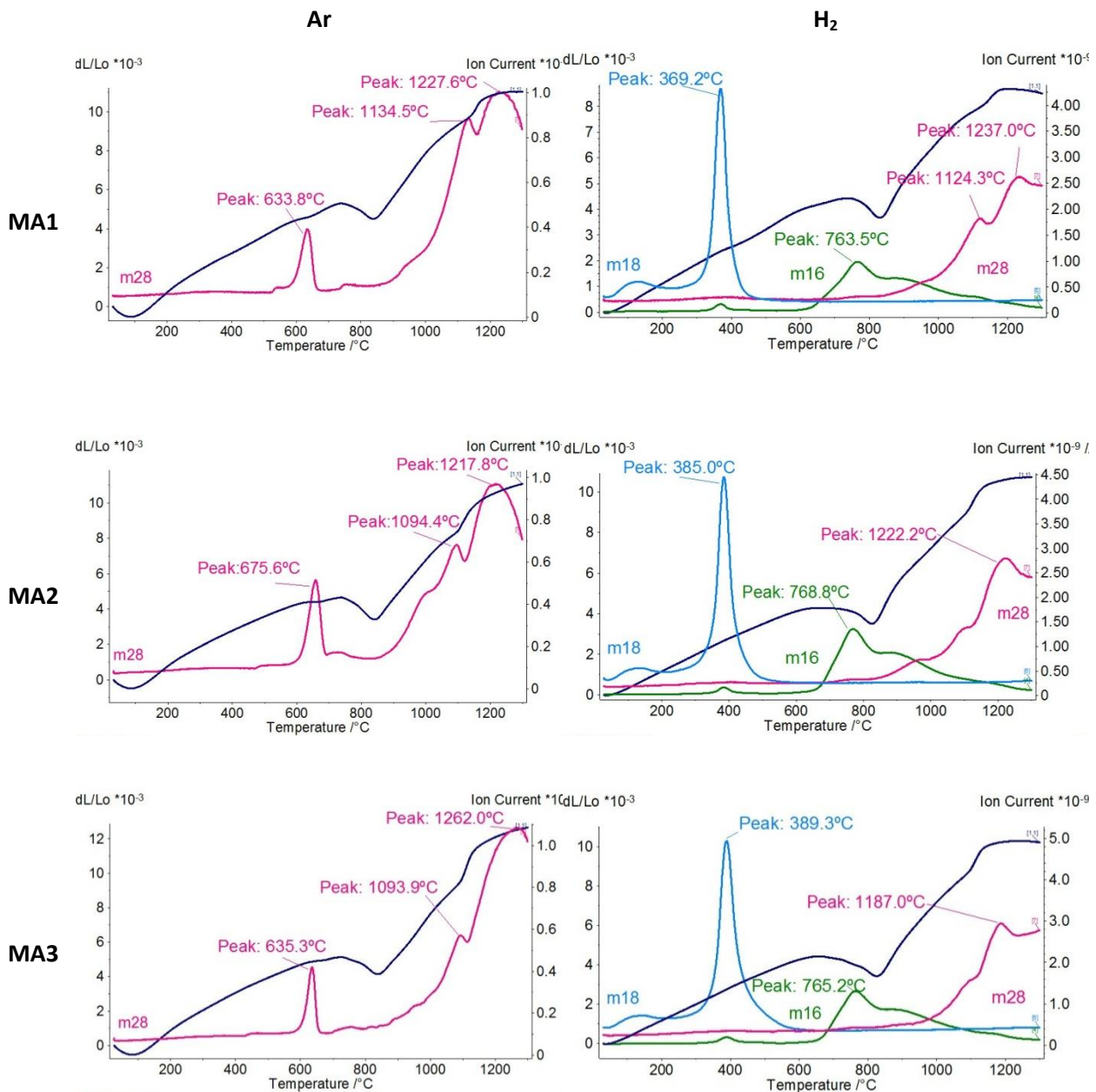
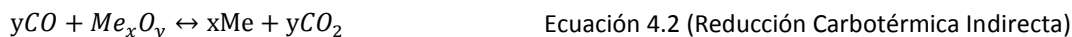
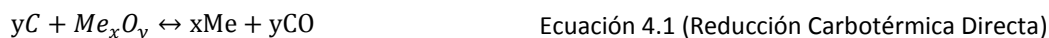


Fig.4.1. Curvas de dilatometría y degasificación para aceros sinterizados en Ar (izquierda) y en H₂ (derecha).

Cuando se sinteriza en argón, aparece CO (m28), ya que se forma junto con C y CO₂. Se distinguen tres picos de formación de CO en las curvas: el primero a 600°C-700°C y dos entre 1000°C y 1200°C. La posición y la intensidad de estos picos no se ven afectadas por la composición de la aleación maestra. El primero de ellos corresponde

probablemente con la reducción de los óxidos menos estables de hierro presentes en la superficie de las partículas de polvo [1]. Los otros dos se asocian a la reducción de óxidos de mayor estabilidad [1, 9-12].

La formación de CO y CO₂ se debe a la reacción de C en la muestra con los óxidos presentes en el acero, a través de la Reducción Carbotérmica Directa (Ecuación 4.1) y a la Reducción Carbotérmica Indirecta (Ecuación 4.2).



Cuando la sinterización se realiza en hidrógeno, aparecen H₂O (m18), CH₄ (m16) y CO (m28). También en este caso, la composición de la aleación maestra no afecta significativamente la posición y la intensidad de dichos picos. La aparición de CO ocurre a elevadas temperaturas, ya que C es el agente reductor más efectivo a estas temperaturas [1]. La formación de H₂O corresponde a la reducción de óxidos de hierro alrededor de 400°C, mediante la reacción de la Ecuación 4.3.



La aparición de metano ocurre a 700°C-800°C y parece que está asociado a la presencia de elementos de elevada afinidad por el oxígeno [12, 13], especialmente al silicio, ya que éste forma los óxidos más estables en este rango de temperaturas, puesto que tienen una energía libre de formación de óxidos más negativa que la de Mn, Cr, Ni o Fe. Una posible reacción para la obtención de metano sería la Ecuación 4.4.



ii. Análisis Químico

El contenido final de carbono y oxígeno se ha estudiado con el fin de evaluar el efecto de la atmósfera y la composición en la sinterabilidad de los aceros. En la Fig.4.2, se muestran los resultados obtenidos.

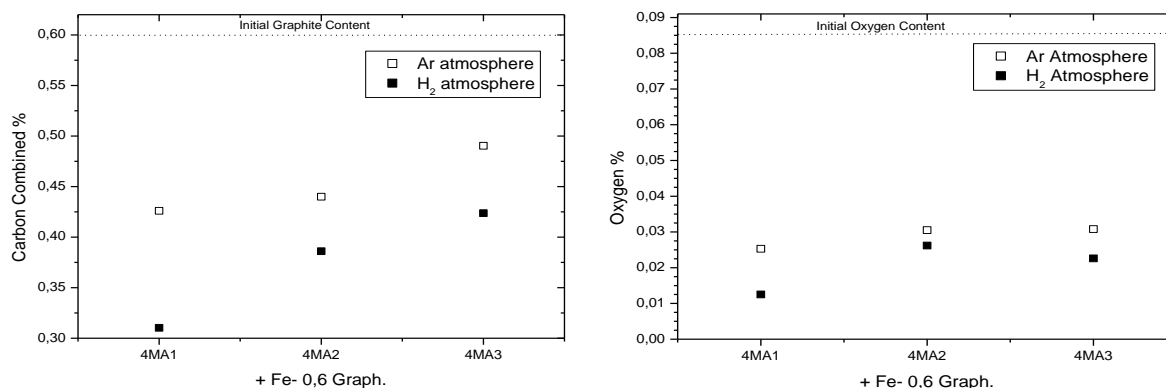


Fig.4.2. Carbono combinado (izquierda) y contenido final de oxígeno (derecha).

En la Fig.4.2, se puede apreciar que el contenido de oxígeno es menor en aquellas probetas sinterizadas en H₂. Este hecho está relacionado con la presencia de dos agentes reductores en esta atmósfera: C y H₂. Por un lado se forma CO debido a la reducción carbotérmica a altas temperaturas y, por otro lado se forma H₂O debido a la reducción del óxido de hierro a bajas temperaturas. Sin embargo, en Ar, el único agente reductor es C, que reacciona con oxígeno para formar CO.

Por otro lado, la decarburización producida en hidrógeno es mayor que en argón, debido a la formación de CO y CH₄. Sin embargo, el contenido final de carbono debería ser menor en Ar, ya que en esta atmósfera C es el único agente reductor. Esto no ocurre debido a la formación de metano en este tipo de aceros sinterizados en hidrógeno.

El efecto de la composición sobre el contenido final de C y O se puede explicar a través de la formación de CH₄ en hidrógeno. Como se ha explicado anteriormente, la formación de metano está favorecida por la energía libre

negativa de elementos con alta afinidad por el oxígeno, especialmente Si. Por lo tanto, a mayor contenido de silicio, más CH_4 se formará, porque la reacción es desplazada hacia la derecha (Ver Ecuación 4.4), de acuerdo con el Principio de Le Chatelier.

iii. Formación de la Fase Líquida

Para estudiar la variación dimensional de las probetas durante la sinterización, se han obtenido las curvas de dilatometría, como se muestra en la Fig.4.3. Este tipo de curva, junto con su derivada, permite obtener los datos que se muestran en la Tabla 4.1.

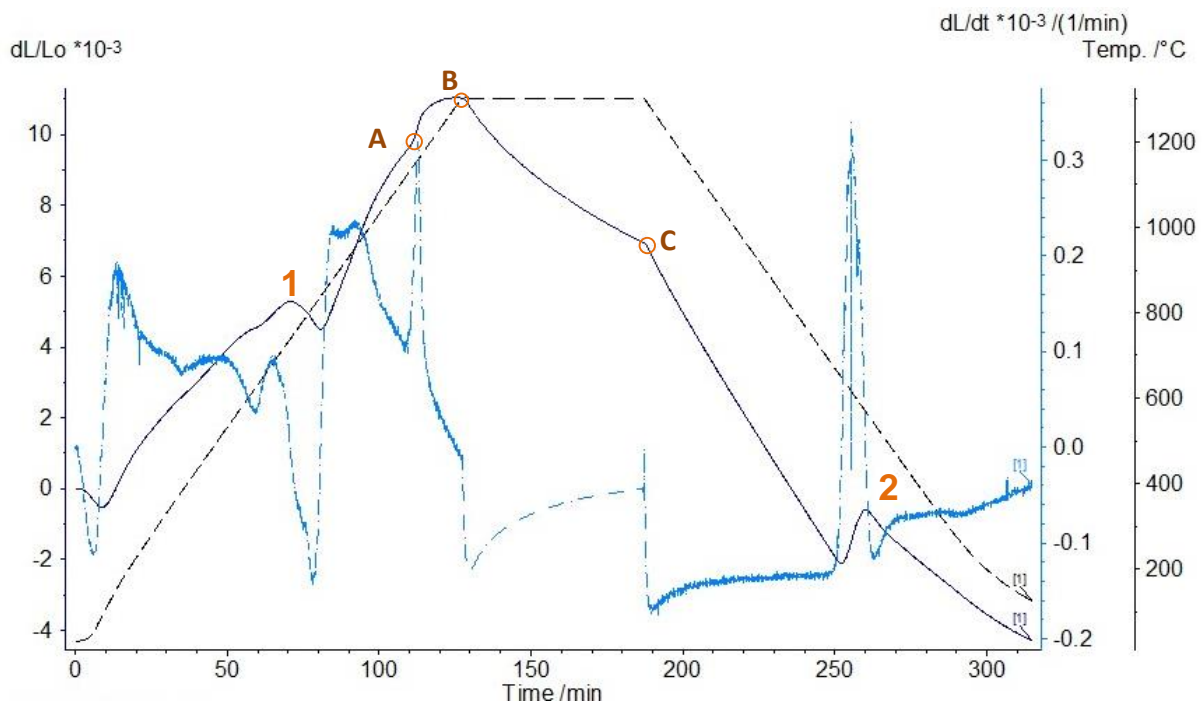


Fig.4.3. Curva de dilatometría de MA1 en Ar y primera derivada para determinar los puntos A, B y C.

Fenómeno	Puntos correspondientes en la curva de dilatometría (Ver Fig.4.3)
Transformación de ferrita en austenita	1→2
Formación de la fase líquida	A→B
Contracción isoterma	B→C

Tabla 4.1. Datos obtenidos a partir de la curva de dilatometría

Una de las características de la aleación maestra es la capacidad para derretirse durante la sinterización y forma una fase líquida transitoria. La formación de la fase líquida se reconoce en la curva de dilatometría como un repentino incremento de la pendiente en la región γ -Fe, durante el calentamiento. Cuando ocurre la formación de la fase líquida, se puede producir un hinchamiento de la probeta o su densificación, dependiendo del ángulo de contacto y la solubilidad relativa entre sólido y líquido [14].

Por otra parte, en el tramo de contracción isoterma, tiene lugar la solidificación de dicha fase líquida, y se forman los cuellos de sinterización entre partículas.

Los valores numéricos que se obtienen de la curva de dilatometría, se muestran en la Fig.4.4.

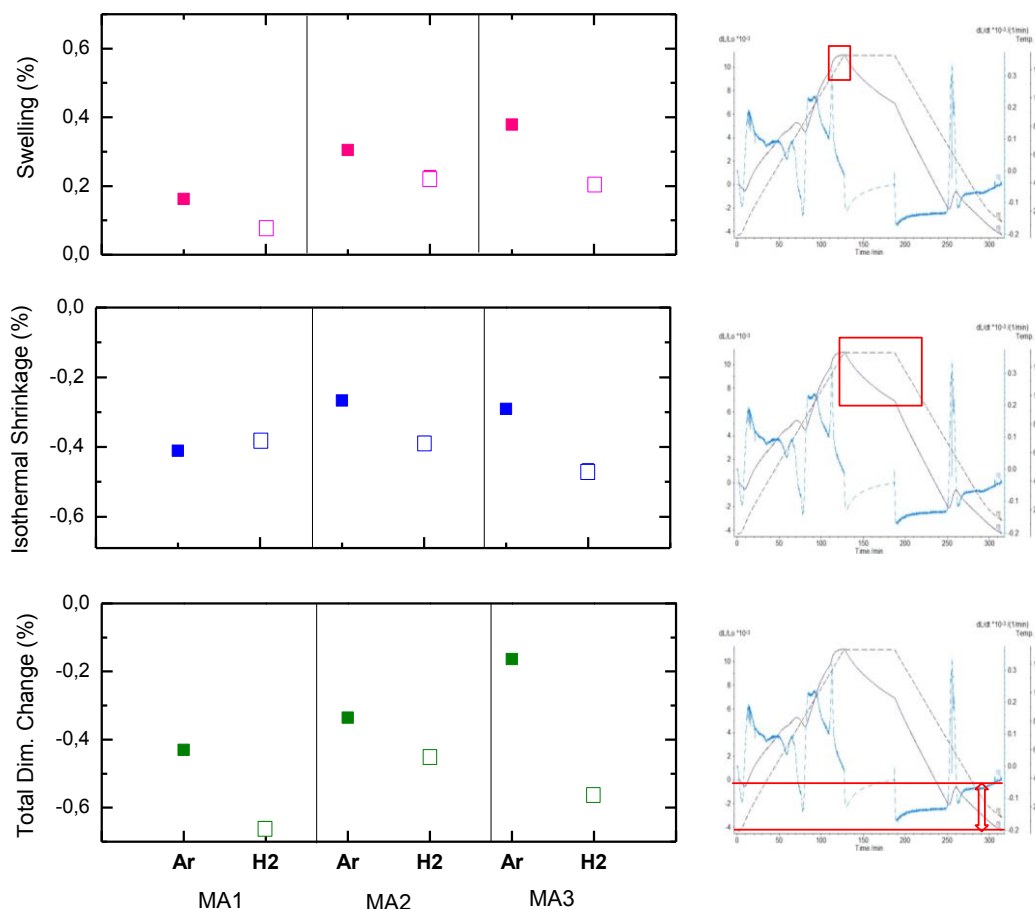


Fig.4.4. Variación Dimensional: Valores numéricos (izquierda) y parte correspondiente de la curva (derecha).

Como se aprecia en la Fig.4.4, la variación dimensional producida durante la formación de fase líquida es positiva, lo que corresponde con hinchamiento. Este hecho sugiere un ángulo de contacto grande, lo cual significa que el líquido no moja bien al sólido, y que el líquido tiene solubilidad en el sólido [14].

El hinchamiento producido es mayor en las probetas sinterizadas en Ar, porque la reducción de óxidos es menos efectiva en esta atmósfera. Cuando se sinteriza en H₂, la reducción de óxidos de hierro es más efectiva, por lo que habrá mayor área de contacto entre el líquido y el sólido, lo que favorece las condiciones de mojado [13].

En cuanto a la contracción isoterma, ésta parece ser más negativa en aquellas probetas sinterizadas en H₂, debido a que la reducción de óxidos es más efectiva y, por tanto, la formación y el crecimiento de cuellos entre partículas se ve favorecido al haber menor cantidad de óxidos [13].

La combinación de los dos fenómenos descritos anteriormente produce una variación dimensional final positiva o negativa. En este caso, es negativa para todas las probetas y en ambas atmósferas, lo que significa densificación de las muestras. Además, en la atmósfera reductora, la contracción final es mayor porque presentan menor hinchamiento durante la formación de la fase líquida y mayor contracción en el tramo isoterma.

iv. Densidad y Porosidad

Es necesario evaluar la densidad y la porosidad de la probeta en verde, así como tras su sinterización, para poder obtener el grado de densificación que se ha producido. En la Fig.4.5, se muestran los valores obtenidos de densidad y porosidad.

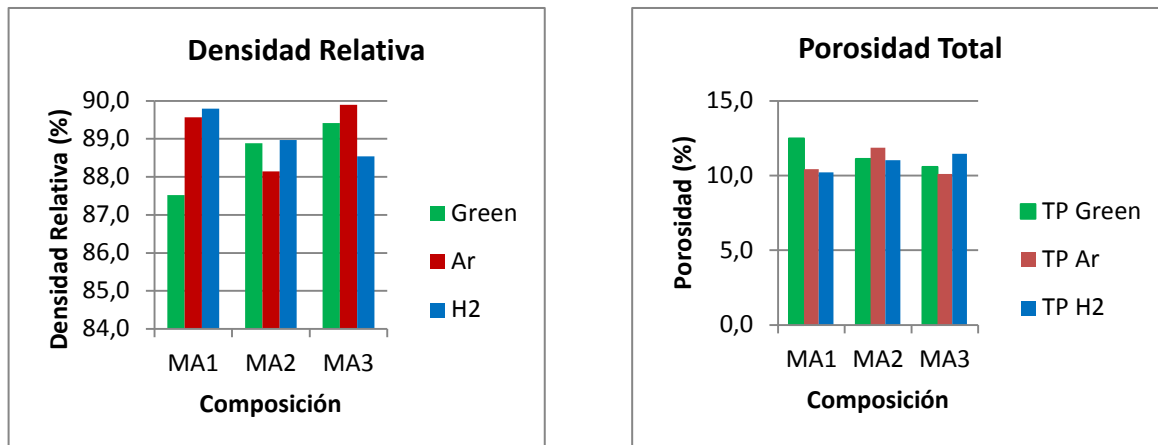


Fig.4.5. Densidad Relativa (izquierda) y Porosidad Total (derecha).

Además, es interesante obtener el valor de la densificación del compacto, que se calcula a partir de la Ecuación 4.5 (Ver Fig.4.6). La densificación está íntimamente ligada a la densidad en verde, porque a mayor densidad en verde, este parámetro se aproxima más a 1, pero también depende de la cantidad de fase líquida formada y la correcta reducción de óxidos.

Se puede observar que MA1 experimenta mayor densificación que las otras probetas, lo que podría estar ligado al menor hinchamiento que ha experimentado cuando se ha producido la fase líquida.

En cuanto al efecto de la atmósfera en la densidad final, las probetas sinterizadas en hidrógeno parece que presentan mayor densificación, porque los procesos de reducción se encuentran favorecidos en atmósfera reductora, lo que activa la sinterización, como se ha discutido anteriormente. Sin embargo, se observa que esto no ocurre en el acero MA3, lo cual podría ser el resultado de tener óxidos mixtos Mn-Cr.

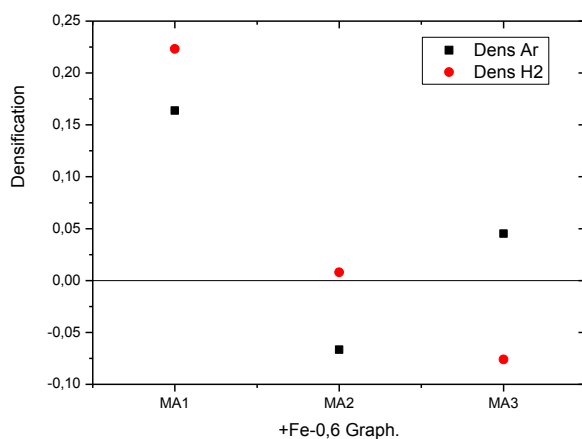


Fig.4.6. Densificación.

$$\varphi = \frac{(\rho_{Sint} - \rho_G)}{(\rho_{Th} - \rho_G)} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

4.2 Efecto de los Elementos de Aleación

i. Evolución Microestructural

La microestructura está afecta por la formación de una fase líquida transitoria. Durante el calentamiento, C empieza a difundir alrededor de 800°C [15-17] y se distribuye homogéneamente en la mezcla. Cuando la temperatura de *solidus* de la aleación maestra es alcanzada, comienza la formación de la fase líquida transitoria. La fase líquida disuelve las partículas de hierro hasta que se satura en hierro, momento en el que empieza la solidificación. Debido a los procesos de disolución, disminuye la capacidad del líquido para infiltrarse en la red de poros del hierro, y los elementos de aleación se concentran alrededor de los puntos donde se encontraba la aleación maestra. Una vez el líquido se consume, tiene lugar la difusión de los aleantes en estado sólido [3, 13].

En la Fig.4.7, se presentan las microestructuras de las probetas de este proyecto. Se observa que están compuestas mayoritariamente por perlita y zonas con una elevada concentración de elementos de aleación, alrededor de la porosidad secundaria. Las zonas altamente aleadas parecen ser mayores en las probetas sinterizadas en argón. Por otra parte, en el caso del acero MA1 sinterizado en H_2 , éste presenta ferrita en su microestructura, porque su contenido en C era menor que el de las demás, como se ha mencionado anteriormente.

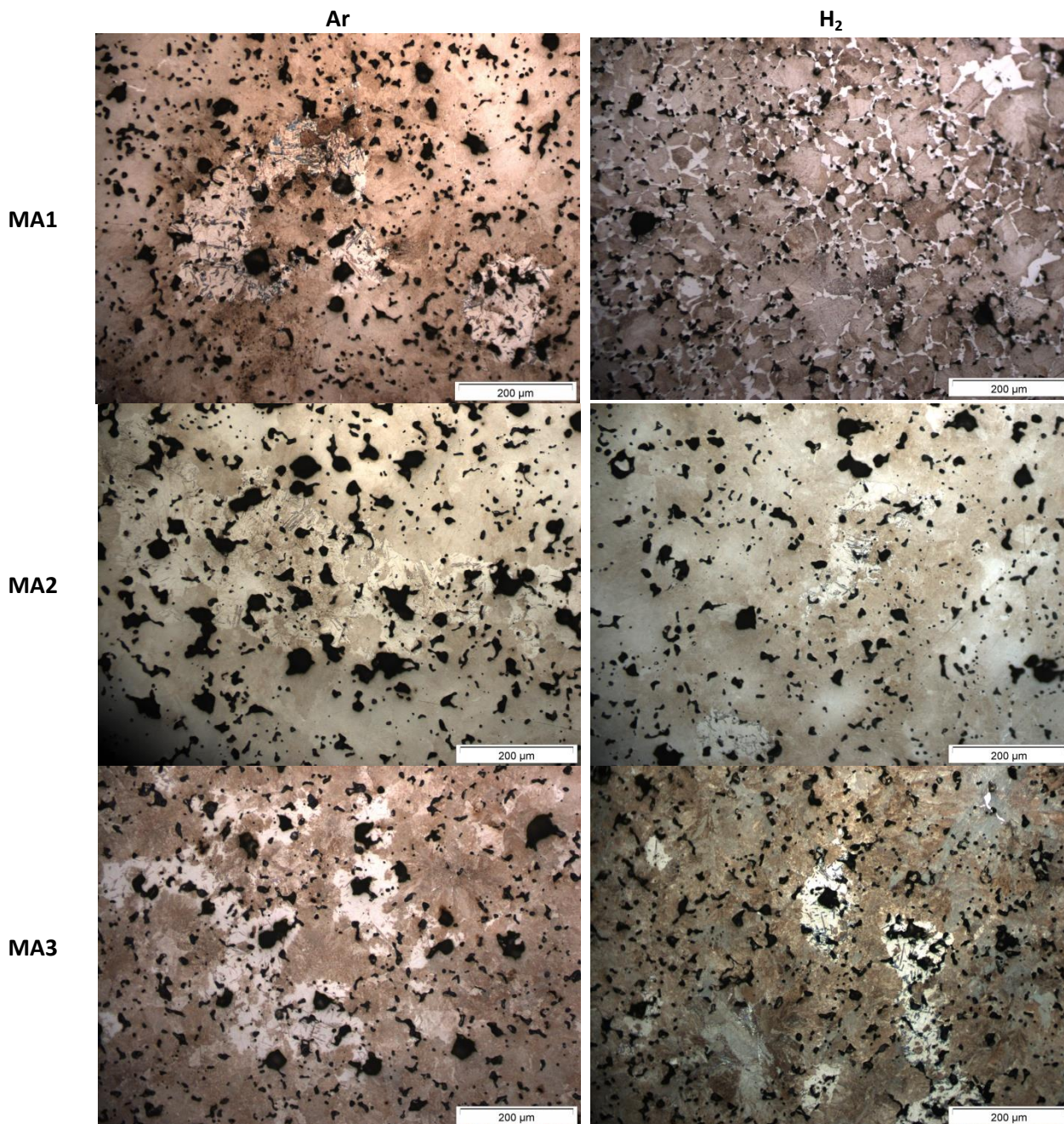


Fig. 4.7. Microestructura de los aceros MA1, MA2 y MA3 en argón (izquierda) e hidrógeno (derecha).

Las zonas altamente aleadas fueron estudiadas realizando un análisis de línea con el fin de obtener la distribución de los aleantes, como el que se muestra en la Fig.4.8. Se puede apreciar como el contenido final de Mn es mayor que el de los demás aleantes, ya que su contenido inicial también era mayor. Así mismo, el contenido de Cr en la zona analizada es el menor, ya que en la composición inicial de la aleación maestra era el componente minoritario. Es posible que la zona del análisis coincida con la solidificación de la fase líquida, una vez se saturó en hierro.

Se observa que el Si ha difundido más que el Mn, lo cual se explica a través del coeficiente de difusión de estos elementos en el hierro: $D_{Si}/D_{Fe}=10$ y $D_{Mn}/D_{Fe}=2.5$ [17]. En el caso del acero MA3, el cual presenta además Ni y Cr,

se observa que el níquel se encuentra distribuido heterogéneamente, debido a su bajo coeficiente de difusión $D_{Ni}/D_{Fe}=0.5$ [17, 18]. En el caso del cromo, su coeficiente de difusión en el hierro es $D_{Cr}/D_{Fe}=5$ [17], lo cual debería resultar en una distribución homogénea de dicho elemento; sin embargo, su difusión es inhibida por la presencia de C [13].

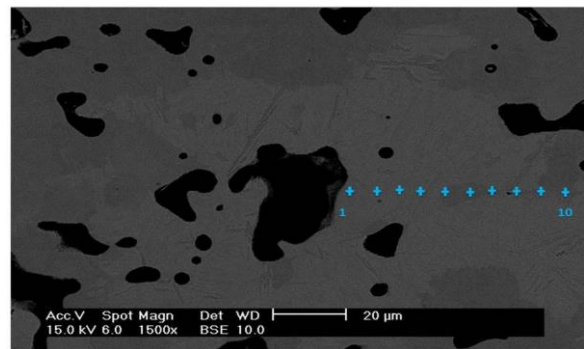
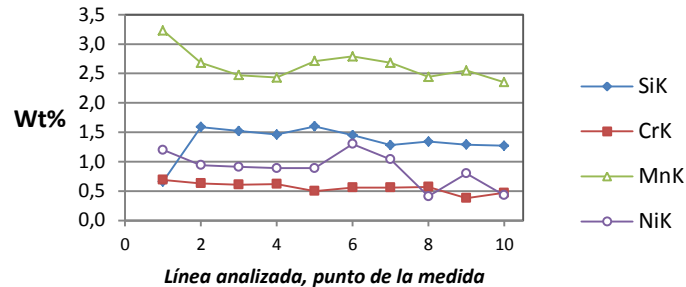


Fig.4.8. Distribución de los Elementos de Aleación alrededor de la porosidad secundaria, MA3 en H₂.

Las áreas altamente aleadas podrían estar rodeadas de martensita y asutenita retenida, y la presencia de granos con forma acicular sugiere la nucleación de ferrita acicular (Ver Fig.4.9)

La ferrita acicular comienza a nuclear en una inclusión que, teniendo en cuenta estudios anteriores [19], parece ser una inclusión de sulfuro de manganeso. La precipitación de MnS está asociada a inclusiones manganeso-silicio ($MnO-SiO_2$). La existencia de una zona con menor contenido en Mn alrededor de las inclusiones actúa como el punto de nucleación intergranular de ferrita en la matriz austenítica [20]. La zona pobre en Mn podría formarse por la reacción química de MnS o absorción de Mn en la inclusión [19].

En la Fig.4.19 (izquierda), se observa una capa de color grisáceo en la superficie de la porosidad secundaria. Dado que la composición de estos aceros y las condiciones de sinterización son las mismas que en [13], sugiere que esté formada por Mn y Si, que promueven la formación de óxidos 50Mn-50Si, recubiertos con una capa de MnS., como se ha demostrado en investigaciones anteriores [19, 20]. Por lo tanto, las condiciones de este proyecto podrían promover la nucleación de ferrita acicular.

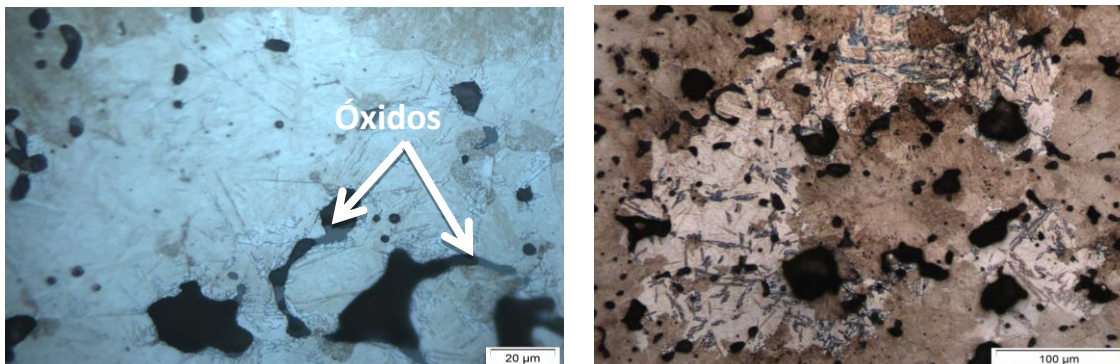


Fig.4.9. Zonas altamente aleadas (izquierda y derecha) y óxidos encontrados alrededor de la porosidad secundaria (izquierda).

ii. Análisis de la Superficie de Fractura

El mecanismo de fractura dúctil es el predominante en los aceros analizados, como se puede apreciar en la Fig.4.10, porque se observa una superficie de fractura homogénea debido a la deformación plástica necesaria para la propagación de la grieta. Además, existen ciertos puntos de la superficie en los que se produce rotura por un mecanismo frágil, como clivaje o decohesión intergranular (Ver Fig.4.10 y detalle en Fig.4.11).

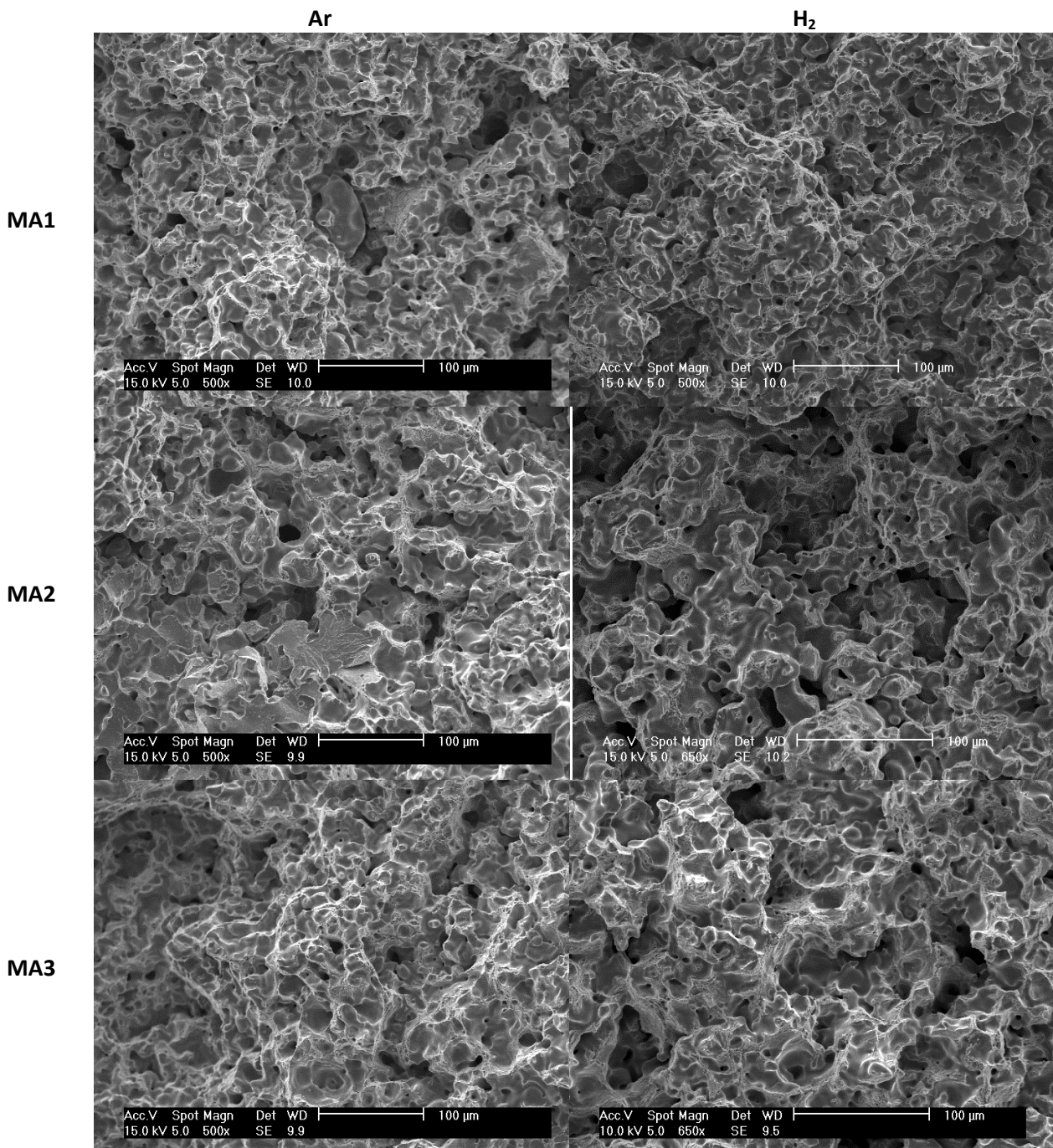


Fig.4.10. Superficie de fractura para aceros sinterizados en Ar (izquierda) y en hidrógeno (derecha).

Las zonas de fractura frágil se encuentran alrededor de la porosidad secundaria, ya que estas zonas están altamente aleadas. También, se observa que en las probetas sinterizadas en Ar, existen más zonas de clivaje, como consecuencia de aspectos analizados anteriormente: áreas altamente aleadas más grandes en los aceros sinterizados en Ar, como se ha visto en su microestructura, que promueven rotura frágil a través de ellas; reducción de óxidos más favorable en H₂, de tal forma que habrá más inclusiones en los aceros en atmósfera inerte, que también favorecen la fractura frágil en estos puntos.

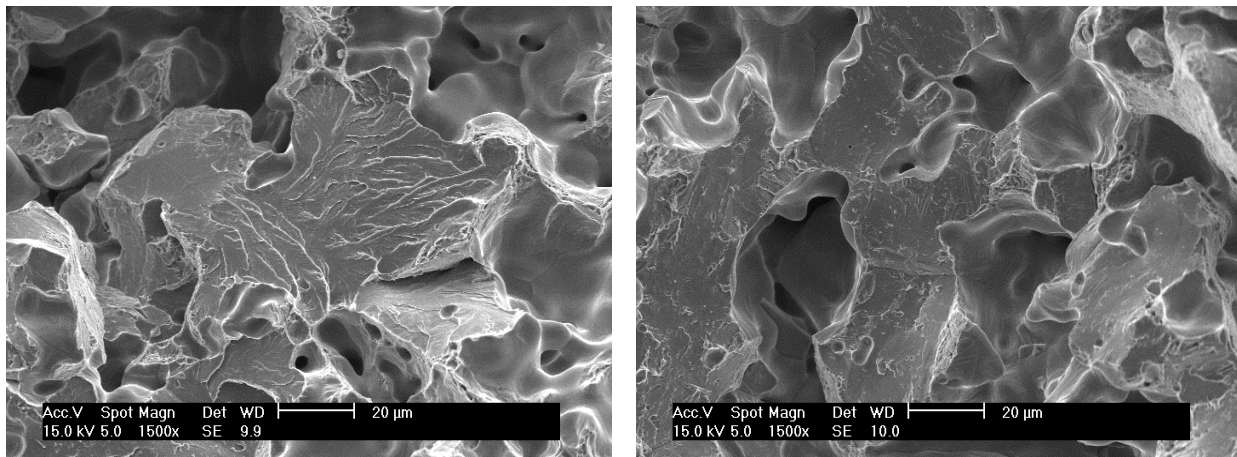


Fig.4.11. Mecanismos de fractura frágil: Clivaje (izquierda) y decohesión intergranular (derecha), para MA2 sinterizado en Ar.

Por otro lado es importante mencionar que, cuando se analizó la superficie de fractura, se encontraron algunas inclusiones en la superficie de la porosidad secundaria (Ver Fig.4.12). Si estos aceros son comparados con [13], puesto que presentan la misma composición y condiciones de sinterización, podría tratarse de partículas de MnS, que aparecen por la reacción de Mn con el azufre que contiene el polvo base [13, 19, 20].

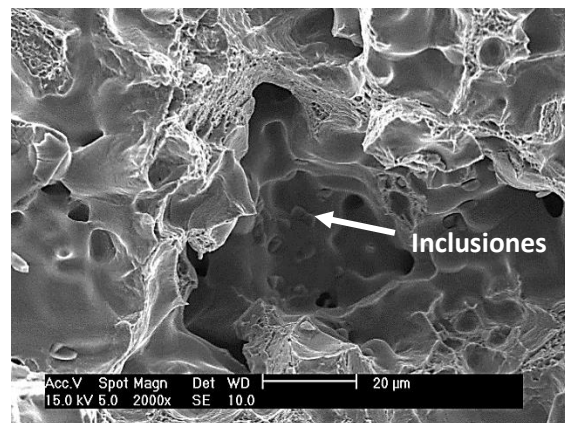


Fig. 4.12. Inclusiones encontradas en la superficie de la porosidad secundaria, MA1 sinterizado en Ar.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y su discusión, se pueden realizar las siguientes conclusiones, las cuales se dividirán en dos grupos al igual que los resultados.

ESTUDIO DE SINTERABILIDAD:

- La composición de la aleación maestra no afecta la formación de gases durante la sinterización, ya que aparecen aproximadamente a la misma temperatura para los tres aceros. Sin embargo, la atmósfera de sinterización sí produce resultados distintos: en Ar aparece CO, mientras que en H₂ aparecen H₂O, CH₄ y CO.
- El contenido final de C y O está afectado tanto por la composición, como por la atmósfera. En atmósfera de hidrógeno, la reducción de óxidos es más efectiva, por lo que habrá menos oxígeno al final del proceso. Además, el contenido de carbono también es menor en dicha atmósfera, debido a la formación de CH₄, hecho que se asocia especialmente al silicio.
- La atmósfera reductora promueve una contracción final mayor que en argón, y, por lo tanto, la densificación será también mayor. La variación dimensional es mayor en H₂ porque la reducción de óxidos es más efectiva y activa la sinterización.

EFFECTO DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN

- La microestructura final está formada por perlita y zonas altamente aleadas. No se ve afectada por la composición del acero, pero sí por la atmósfera, ya que en Ar las zonas con gran cantidad de elementos de aleación son más extensas. Además, en las zonas altamente aleadas, parece nuclear ferrita acicular a partir de una inclusión de MnS, rodeada de martensita y austenita retenida.
- El mecanismo de fractura predominante es dúctil para los tres aceros estudiados y en ambas atmósferas. Además, existen ciertos puntos con rotura frágil, que se encuentran alrededor de la porosidad secundaria, que son las zonas altamente aleadas.

Por lo tanto, se puede afirmar haber alcanzado el objetivo de este proyecto, porque se ha podido evaluar la sinterabilidad y el efecto de los elementos de aleación, a partir de la adición de una aleación maestra con una composición ajustada y el análisis de las diferencias en la sinterización en atmósfera inerte o reductora. Esta investigación podrá ser usada como guía para determinar las condiciones necesarias de sinterización de aceros que contienen Mn, Si y Cr.

6. SUGERENCIAS PARA INVESTIGACIONES FUTURAS

- Obtención de la concentración óptima de aleación maestra, que maximice las propiedades mecánicas.
- Obtención las condiciones óptimas de sinterización, en cuanto a temperatura y tipo de atmósfera.
- Optimización del tamaño de partícula de la aleación maestra.

REFERENCIAS

1. Danninger, H., Gierl, C., *New Alloying Systems for Ferrous Powder Metallurgy Precision Parts*. Science of Sintering, 2008. **40**: p. 33-46.
2. Torralba, J.M., Oro, R. de, Campos, M., *From sintered iron to high performance PM steels*. Materials science forum, 2011. **672**: p. 3-11.
3. Zhang, Z., Sandström, R., *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **363**(194-202).
4. Salahinejad, E., et al., *Compositional homogeneity in a medical-grade stainless steel sintered with a Mn-Si additive*. Materials Science & Engineering: C (Materials for Biological Applications), 2012. **32**(8): p. 2215-2219.
5. Momeni, M., Gierl, C., Danninger, H., *Study of the oxide reduction and interstitial contents during sintering of different plain carbon steels by in situ mass spectrometry in nitrogen atmosphere*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**: p. 209-216.
6. Hryha, E., C. Gierl, L. Nyborg, H. Danninger, and E. Dudrova, *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. Applied Surface Science, 2010. **256**(12): p. 3946-3961.
7. Campos, M., *High performance low alloy steels: Up date*. Revista De Metalurgia, 2008. **44**(1): p. 5-12.
8. Gierl, C., Jalilizyaeen, M., Danninger H., Bengtsson, S., *Dilatometry of PM carbon steels in different atmospheres - Deoxidation effects*, in *Euro PM2009-Tools for improving PM II*. 2009.
9. Danninger, H., Gierl, C., Kremel, S., Leitern, G., Jaenicke-Rössler, K., Yu, Y., *Degassing and deoxidation processes during sintering for unalloyed and alloyed PM-steels*. Powder Metallurgy Progress 2002. **2**: p. 125-140.
10. Danninger, H., Gierl, C., Leitern, G., Jaenicke-Rössler, K., *De-gassing During Sintering of Different Fe and Fe 0.8C Powder Compacts*, in *PM'98 Powder Metal World Congress Granada*, EMPA, Editor. 1998: Shrewsbury. p. 342-347.



11. Danninger, H., *Moderne Legierungssysteme für PM Formteile - Konsequenzen für das Sintern*. Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis Band 22, 2006: p. 21-47.
12. Oro, R., Campos, M., Gierl, C., Danninger, H., Torralba, J.M., *Oxidation/Reduction phenomena in Mn-Si sintered steels prepared through the master alloy route*. 2012.
13. Oro Calderón, R., *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2012, Carlos III: Leganés.
14. German, R.M., Suri, P., Park, S.J., *Review: Liquid Phase sintering*. Material Science, 2009. **44**: p. 1-39.
15. Momeni, M., Gierl, C., Danninger, H., *Powder Metallurgy Prog.*, 2008. **8**(3): p. 183-189.
16. Momeni, M., Gierl, C., Danninger, H., in *EURO PM 2009*. 2009: Copenhagen, Denmark.
17. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*, ed. C.I.S. 1995, England.
18. Tougas, B., Blais, C., Chagnon, F., Pelletier, S., *Characterization of Nickel Diffusion and its Effect on the Microstructure of Nickel PM Steels*. Metallurgical and materials transactions, 2013. **44A**.
19. Liu, Z., Kobayashi, Y., Yin, F., Kuwabara, M., Nagai, K., *Nucleation of acicular ferrite on sulfide inclusion during rapid solidification of low carbon steel*. ISIJ International, 2007. **47**: p. 1781-1788.
20. Kim, H.S., Lee, H., Oh, K., *MnS precipitation in association with Manganese Silicate inclusions in Si/Mn deoxidized steel*. Metallurgical and materials transactions, 2001. **32A**.